Neue Untersuchungen über die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

Von KARLHEINZ SPECKETER aus Frankfurt a. M.-Griesheim

1935

183

16. 10.

Tag der Promotion: ~~21.~~ Juni 1935

Tag der mündlichen Prüfung: 18. April 1935

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

HAUSERPRESSE (HANS SCHAEFER) FRANKFURT A. M.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sage ich Herrn Professor Dr. Bodenstein herzlichen Dank. Für die stets bereitwillige Unterstützung bei der Durchführung bin ich Herrn Professor Dr. Günther zu großem Dank verpflichtet.

Neue Untersuchungen über die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen.

In den Arbeiten Bodensteins „Gasreaktionen in der chemischen Kinetik“[1]) nimmt die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Elementen einen besonderen Teil ein, als „experimentellen Beitrag zur Lehre von den Pélabon'schen falschen Gleichgewichten“. Die damaligen Messungen Bodensteins führten, soweit sie nicht mit gesättigtem Schwefeldampf, sondern mit beschränkten Schwefelkonzentrationen ausgeführt waren, zu dem Ergebnis, daß bei den angewandten Temperaturen um 350° die Geschwindigkeit der Bildung des Schwefelwasserstoffs annähernd proportional der Quadratwurzel aus der Gesamtschwefelkonzentration war. Da andererseits die Geschwindigkeit der Konzentration des Wasserstoffs direkt proportional war, so wurde versucht, diese Beobachtungen dahin zu deuten, daß die Reaktion sich vollzöge nach der Gleichung

$$H_2 + S = H_2S$$

Dabei waren allerdings Annahmen über die Geschwindigkeit der Dissoziationsvorgänge im Schwefeldampf notwendig, die schon damals nur als Notbehelf gemacht wurden und die wir heute als unhaltbar ansehen müssen. Es war daher wünschenswert zu versuchen, ob nicht auf Grund unserer heutigen Erfahrung über den Mechanismus der Reaktionen eine klarere Deutung möglich sei. Dafür waren zwei Arbeiten zu berücksichtigen, die in der Zwischenzeit erschienen sind, eine von R. G. Norrish und E. K. Rideal[2]), die sich ebenfalls mit der Geschwindigkeit der Vereinigung von Wasserstoff und Schwefeldampf beschäftigt, und eine zweite von G. Preuner[3]), die aus Messungen der Gasdichte von Schwefel eine Verteilung des Schwefeldampfs auf die Molekelarten

[1]) W. Engelmann, Leipzig, 1899.

[2]) Journ. Chem. Soc., London, 123. 704, 1689, 1700. (1923).

[3]) G. Preuner und W. Schupp, Dissoziationsisothermen des Schwefels zwischen 300° und 800°, Zeitschr. Phys. Chem. LXVIII, 2. (1909).

S_8, S_6 und S_2 bei verschiedenen Drucken und Temperaturen vornimmt. Von diesen beiden Arbeiten soll die Publikation der englischen Forscher später referiert werden, wo der Bericht über meine Versuche auf die ihrigen Bezug nehmen muß. Die Messungen von Preuner möchte ich aber gleich hier besprechen, weil ihre Ergebnisse einen Fingerzeig zu geben scheinen für eine befriedigende Deutung der Beobachtungen Bodensteins.

Für die Temperaturen, bei denen dieser die Messungen mit beschränkten Schwefelmengen ausgeführt hat (350°), ergaben nämlich die Zahlen von Preuner die Tatsache, daß über das ganze Gebiet der von ihm verwendeten Konzentrationen des Schwefeldampfs die Konzentration von S_2 proportional der $\sqrt[2]{\text{Gesamtkonzentration}}$ desselben ist, wenn diese in irgendeiner gemeinsamen Einheit, etwa als S_1, ausgedrückt werden, wie das auch Bodenstein in seinen Rechnungen getan hat. Die maßgebenden Daten sind der Tabelle 6 S. 146 der Preuner'schen Arbeit entnommen.

Tabelle 1.

Pmm Gesamtdruck	Π S_8	π S_6	p. S_2	Σ S	$\sqrt[2]{\Sigma/S_2}$
10	3,5	6	0,5	65	16,13
20	8	11	0,6	131	19,08
30	13	16,5	0,7	204	20,40
40	18,5	20,5	0,8	273	20,65
50	24	25	0,9	344	20,61
60	29,5	29,5	1,0	415	20,40
70	35	34	1,1	486	20,00
80	40,5	38	1,2	556	19,70
90	46,5	42	1,3	637	19,45
100	52,5	46	1,4	699	18,90
130	71	57,6	1,5	919	20,20

Bis herunter zu einer $\Sigma = 204$ ist daher der Proportionalitätsfaktor praktisch konstant. Diese Konzentration (mm Hg bei 350° als S gerechnet) entspricht in der von Bodenstein benutzten Einheit (Atm. bei 0° als S gerechnet) der Größe 0,118, und das ist ein Wert, unter den die mittleren Konzentrationen des Schwefeldampfs bei Bodensteins Versuchen nicht nennenswert heruntergehen.

Das gab Veranlassung anzunehmen, daß die Reaktion durch die

S_2-Konzentration bestimmt sein könnte. Es könnte dann folgender Mechanismus bestehen:

$$\text{I. } H_2 + S_2 = H_2S + S$$
$$\text{II. } H_2 + S\ (+ \text{ mol x oder Wand}) = H_2S$$

wobei I. langsam und II. schneller gehen würde.

Danach sind also diese Messungen mit der Annahme von S_2 als der wirklich reagierenden Form des Schwefels wohl verträglich. Um aber die Vermutung zu prüfen, war es nötig, Versuche auch bei einer solchen Temperatur vorzunehmen, wobei die ja natürlich nur zufällige Proportionalität von $\sqrt[2]{\Sigma}$ und S_2 nicht mehr vorhanden ist. Ich habe solche Messungen bei 450° und bei 425° ausgeführt. Um aber zunächst Anschluß an die Bodenstein'schen Messungen zu finden, wurden diese wiederholt.

Dazu wurden Röhrchen mit abgewogenen Mengen von festem Schwefel beschickt, mit Wasserstoff gefüllt und nach dem Erhitzen auf 343° analysiert. Bei dieser Gelegenheit wurde auch geprüft, ob ein nennenswerter Einfluß der Wand vorhanden ist.

Von diesen Versuchen sei zunächst berichtet.

I. Das statische Verfahren.

Eine größere Zahl Röhrchen aus Hartglas von ca. 25 ccm Inhalt (sog. Kaninchen), die oben ein kurzes Stück weites Rohr, unten einen Kapillaransatz hatten, füllte man mit einer genau abgewogenen Schwefelmenge, die zur besseren Handhabung in 1 cm lange, 1 mm weite Glasröhrchen eingesogen wurde, in dem diese Röhrchen durch das weite Rohr des Kaninchens eingeschoben wurden. Die untere Kapillare wurde zugeschmolzen und das weite Ende über eine Kapillare an ein Rohr gesetzt, das die nebeneinander hängenden Kaninchen zur Temperaturkonstanz in eine wassergefüllte Wanne eintauchen ließ.

Nun wurden diese Kaninchen zunächst mit der Quecksilberpumpe evakuiert und sodann mit Wasserstoff beschickt, der — elektrolytisch dargestellt — über Palladiumasbestrohr und Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure in einem Gasometer (ebenfalls über konzentrierter Schwefelsäure) aufgefangen worden war. Die Konzentration des Wasserstoffs konnte durch ein eingebautes Manometer bestimmt werden.

Nach der Füllung wurden die Kaninchen an den oberen Kapillaren abgeschmolzen und verschieden lange im elektrischen Ofen erhitzt, welcher durch einen Quecksilberregulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Nach dem Herausnehmen und Erkalten wurde die Kapillare in einem Becherglas, auf dessen Boden ein Glasrohrstückchen angeschmolzen war, in diesem Rohr unter Kalilauge abgebrochen.

Die Kalilauge steigt sodann im Röhrchen auf, indem sie den gebildeten Schwefelwasserstoff absorbiert. Dieses teilweise mit Kalilauge gefüllte Röhrchen wägt man (Wägung 1), saugt sodann ganz mit Kalilauge auf (Wägung 2) und wägt schließlich das leere Röhrchen (Wägung 3).

Der Umsatz ist dann

$$\frac{2-3}{1-3} = \frac{a}{x}$$

wobei zu berücksichtigen ist, ob die Wasserstoffkonzentration eine Atmosphäre oder weniger war.

Um nun keine überschüssigen Schwefelmengen im Röhrchen zu haben, wurde die Schwefelmenge errechnet, die gesättigten Schwefeldampf im Röhrchen ergäbe. Bei Annahme eines mittleren Molekulargewichtes, das S_6 entspricht, ergibt es sich, daß bei 350° in 22,4 l mindestens 15,3 g S vorhanden sein können, ohne daß der Dampf gesättigt ist. Daher wurden, um ungesättigten Schwefeldampf zu erhalten, auf 25 ccm stets etwa 15 mg Schwefel abgewogen.

Es folgen nun zwei Versuchsreihen, die bei 343° ausgeführt wurden und in Tabellen wiedergegeben sind. Der Wasserstoff hatte beim Einfüllen 1 Atm. bzw. 2—3 Atm. bei 20°. In der Tabelle ist die Nummer des Versuchs, die Erhitzungsdauer in Minuten, das Gefäßvolumen, das Gewicht des eingeführten Schwefels und das Volumen des bei der Analyse gefundenen Wasserstoffs als direkte Ergebnisse der Messungen aufgeführt. Aus diesen ergeben sich die Konzentration a und a—x des Wasserstoffs, b des Schwefels, gerechnet wie bei Bodenstein in Atmosphären bei 0°, der Schwefel als S_1 gedacht und schließlich die Geschwindigkeitskonstante nach

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot [H_2] \cdot [S]^{1/2}$$

$$K = \frac{2}{\sqrt{a-b}} \cdot \left(\text{arc tang} \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{a-b}} - \text{arc tang} \frac{\sqrt{b-x}}{\sqrt{a-b}}\right)$$

Tabelle 2a.

$H_2 = 1$ Atm.				20° C.		a = 0,931	
Nr.	t Min.	ccm	S mg	H_2 ccm	a—x	b	K
1	60	26,6	15,8	25,3	0,885	0,416	0,00129
2	120	27,7	15,8	24,6	0,827	0,400	0,00210
3	180	26,6	15,8	21,8	0,767	0,416	0,00182
4	360	25,7	15,6	18,3	0,663	0,419	0,00181
5	600	26,5	15,4	16,4	0,576	0,407	0,00194
6	1200	26,5	15,9	14,6	0,512	0,420	0,00162
						Mittel	0,00176

Tabelle 2b.

$H_2 = 2/3$ Atm.				20° C.		a = 0,620	
Nr.	t Min.	ccm	S mg	H_2 ccm	a—x	b	K
1	120	26,0	15,3	3,8	0,494	0,403	0,00178
2	240	25,8	15,9	5,6	0,398	0,468	0,00242
3	540	26,6	15,4	8,1	0,334	0,406	0,00207
4	960	26,0	15,4	9,4	0,281	0,406	0,00179
						Mittel	0,00202

Die Ergebnisse dieser Messungen mit denen von Bodenstein zu vergleichen, ist nicht ganz einfach, weil die Temperatur derselben (343°) nicht mit der von Bodenstein benutzten (358°) identisch ist und Messungen mit beschränkten Schwefelmengen von ihm nur bei dieser Temperatur ausgeführt worden sind.

Man kann aber aus seinen mit gesättigtem Schwefeldampf erhaltenen Konstanten sehr wohl den für 343° gültigen Wert graphisch interpolieren (log K gegen 1/T aufgetragen, was wegen der schon bei Bodenstein beobachteten besonderen Verhältnisse keine gerade Linie ergibt, aber doch eine glatte und zur Interpolation geeignete Kurve). Wenn man jetzt, was annähernd berechtigt ist, annimmt, daß in dem geringen Intervall von 343° bis 358° das mittlere Molekulargewicht des Schwefels sich nicht ändert, so ergibt sich

$$Kg\ 343^0 : Kg\ 358^0 = (K_b \cdot p_S)\ 343^0 : (K_b \cdot p_S)\ 358^0$$

wobei Kg die mit gesättigtem Schwefeldampf, K_b die mit beschränkten

Schwefelmengen gemessenen Werte darstellen, und so die Dampfdrucke des Schwefels sind, die aus den Beobachtungen von Ruff und Grat[4]) interpoliert werden können.

Die Schwefeldampfdrucke für 93 bzw. 129 mm — eine Reduktion wegen T ist des kleinen Unterschieds wegen nicht nötig — des für 343° aus Bodensteins Werten interpolierten Kg ist 0,0060 und das liefert für K_b 343° den Wert 0,0021, während meine Tabelle 2a als Mittelwert 0,0018, Tabelle 2b 0,0020 ergaben. Die Abweichung ist gering und liegt in dem Sinne der Vernachlässigung der Dissoziationsabnahme des Schwefeldampfs bei fallender Temperatur.

Da Norrish und Rideal seinerzeit auch einen Einfluß der Wand festgestellt hatten, wurden anschließend auch einige diesbezügliche Messungen nach dem statischen Verfahren vorgenommen. Um eine möglichst verschieden große Wand zu erhalten, wurden Röhrchen mit ca. 7 und ca. 160 ccm Inhalt gewählt, die eine jeweilige Länge von ca. 8 cm hatten.

Tabelle 3.

T 358°			H = 1 Atm.	
	Große Oberfläche (ca. 7 ccm)		Kleine Oberfläche (ca. 160 ccm)	
t	60	120	60	120
a	7,2	7,1	162,3	161,0
x	1,8	3,0	31,5	51,5
% H_2 umges.	25,0	42,2	19,8	32,0
$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Inhalt}} = \frac{4}{1}$			$\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Inhalt}} = \frac{1}{1}$	

Hieraus geht hervor, daß die Wand einen deutlichen positiven Einfluß auf die Reaktion hat, doch ist die Geschwindigkeit auch nicht annähernd der Wandfläche proportional. Es ist daher berechtigt, wie es bisher geschehen ist, die Umsetzung im wesentlichen als Gasreaktion zu behandeln.

[4]) Zeitschr. Anorg. Chem. 58. 209. (1908).

II. Das Strömungsverfahren.

Die nach dem statischen Verfahren ausgeführten Versuche ergaben — außer der Feststellung einer bescheidenen Beschleunigung durch die Wand — gegenüber den alten Messungen von Bodenstein nichts Neues. Um weiter zu kommen, mußte bei einer anderen Temperatur gearbeitet werden, für welche die bei 350° zufällig bestehende Proportionalität von S_2 und $\sqrt[2]{\Sigma}$ nicht gilt. Das konnte nur eine höhere Temperatur sein, weil der Rückgang des Dampfdrucks die Verwendung erheblich niederer Temperaturen verbietet.

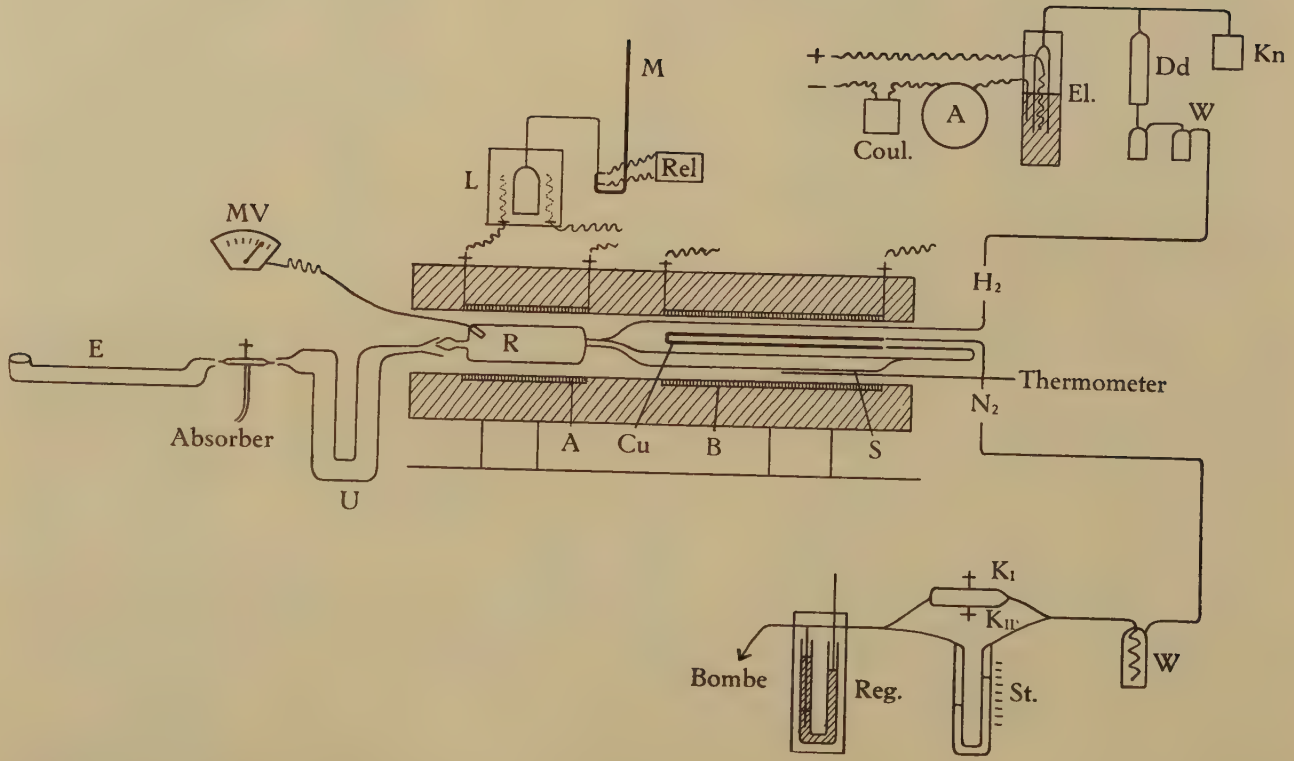
Da aber mit der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit stark steigt und andererseits die bisher benutzten Röhrchen recht erhebliche Zeit zum Anwärmen und Abkühlen brauchten, konnten sie bei höherer Temperatur nicht verwandt werden. Es wurde daher von nun an mit strömenden Gasen gearbeitet, bei denen man durch Wahl des Reaktionsgefäßes und der Strömungsgeschwindigkeit zu sehr kurzen Reaktionszeiten gelangt.

Das Prinzip des Verfahrens ist, daß Wasserstoff und Schwefeldampf (durch Stickstoff überführt) in bestimmtem Verhältnis durch ein konstant heizbares Gefäß geleitet werden, wo sie miteinander reagieren. Das austretende Gasgemisch enthält sodann

1. unverbrauchten Wasserstoff
2. unverbrauchten Schwefel
3. gebildeten Schwefelwasserstoff
4. Stickstoff (als Trägergas).

Dabei kann der eintretende Wasserstoff durch Ampèremeter und Coulombmeter leicht bestimmt werden; ebenso der Stickstoff an einem Strömungsmesser. Der unverbraucht austretende Schwefel wird kondensiert und gewogen. Der gebildete Schwefelwasserstoff über Kalilauge absorbiert und titriert.

Der Mittelpunkt der Apparatur ist ein Doppelofen (AB), ein Eisenrohr, das mit zwei verschiedenen Heizungen bewickelt ist (s. Abb.). Eine zunächst aus praktischen Gründen vorgenommene Trennung beider Ofenhälften hatte sich nicht bewährt, da das Verbindungsstück schlecht zu heizen ist. Der Doppelofen wurde durch Diatomitsteine isoliert. In dem 4 cm weiten, 60 cm langen Ofen lagern im rechten Teil eine mit Schwefel gefüllte Ente (S), angeschlossen im linken Teil


M
Rel
L
MV
E
Absorber
U
R
A
Cu
B
S
Thermometer
H_2
N_2
+
–
Coul.
A
El.
Dd
Kn
W
K_I
K_{II}
Bombe
Reg.
St.
W

eine Birne von 75 ccm Inhalt: das eigentliche Reaktionsgefäß (R). Beide Gefäße können getrennt geheizt werden durch die beschriebenen Wicklungen. In den Raum des Reaktionsgefäßes ragt ein Röhrchen hinein, in das ein Thermoelement (Th) eingeführt wird zur genauen Bestimmung der Innentemperatur des Reaktionsgefäßes; es führt zu einem Millivoltmeter (MV). Die Temperatur des Schwefelofens wurde durch ein Quecksilberthermometer bestimmt, das genau in der Mitte der Schwefelente angebracht war, um eine Mitteltemperatur des Ofens zu erhalten, der auf der linken Seite durch den Reaktionsofen beeinflußt wurde. Für die Anfangsversuche war es notwendig, daß der Stickstoff unbedingt sauerstoffrei war, da derselbe nach der oben erwähnten Arbeit von Norrish und Rideal eine katalytische Wirkung haben sollte. Daher wurde der als Trägergas verwandte Stickstoff zunächst durch ein mit Kupfer (aus CuO reduziert) gefülltes, erhitztes Rohr geleitet, das aus praktischen Gründen über der Schwefelente lagerte und so gleichzeitig geheizt wurde. Der Wasserstoff wurde ebenfalls durch den Ofen geleitet und trat dann schon vorgewärmt zwischen Schwefelente und Reaktionsgefäß in die Schwefelleitung ein. Zur Konstanthaltung des Reaktionsofens wurde in den Stromkreis desselben ein Luftthermometer (L) eingeschaltet, eine Glasbirne (nach Bodenstein und Krassendieck), die durch einen Ofen im gleichen Stromkreis geheizt wurde und die Druckschwankungen ihres Luftinhalts einem Quecksilberthermostaten mitteilte (M und Rel). Das Reaktionsgefäß endete über eine Kapillare in einen Schliff, der offen in den Ofen ausging. Aus ihm strömten die Gase in den zur Einstellung stationärer Zustände nötigen Zeiten einfach ins Freie, ohne daß dadurch eine Belästigung durch den austretenden Schwefelwasserstoff bestanden hätte, da derselbe im heißen Ofen zu Schwefeldioxyd verbrannt wurde. Für die Ausführung der Messungen wurde auf den Schliff ein U-Rohr angesetzt, das zur Kondensation des unverbrauchten Schwefels diente. Dieser Schliff schloß ohne Dichtungsmittel praktisch vollkommen ab. Dazu war freilich nötig, daß die Gase in den Analysen-Gefäßen keine Flüssigkeitssäulen zu überwinden hatten, was durch Anwendung einer langen Ente statt einer Waschflasche leicht zu erreichen war. Man überzeugte sich davon, daß der Schliff tatsächlich praktisch dicht war, indem durch ein darübergezogenes Glasrohr die umgebende Luftmenge abgesogen und auf Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd mit Bleipapier und

Jodkaliumstärkepapier geprüft wurde, wobei sich nicht die geringste Spur eines Einflußes zeigte.

Der Trägerstickstoff wurde einer Bombe entnommen; er passierte einen Strömungsmesser (St) mit vorgeschaltetem Druckregulator (Reg), eine Waschflasche (W) und — bei den ersten Versuchen — das erwähnte Kupferrohr im Ofen, bevor er in die Schwefelente eintrat. Um einen großen Strombereich zu haben, war der Strömungsmesser mit 2 Kapillaren (K) versehen, die einen Meßbereich von 400—2500 ccm pro Stunde gestatteten.

Der Wasserstoff wurde im Elektrolyseur (El) erzeugt, in dessen Stromkreis zur dauernden Kontrolle ein Ampèremeter (Amp), zur gelegentlichen Kontrolle ein Kupfercoulombmeter (Coul) lag. Der Wasserstoff passierte Palladiumasbestrohr (Pd) und Waschflasche (W) mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich den Schwefelofen, um zwischen beiden Öfen in die Schwefelleitung zu münden. Für die Versuche mit Sauerstoff wurde eine Knallgaszelle (K) in die Wasserstoffleitung geschaltet, die je nach der Belastung 1—4% Sauerstoff lieferte.

Die exakte Titration der schwefelwasserstoffhaltigen Lauge bereitete lange Zeit Schwierigkeiten. Daher wurden, um von Versuchsfehlern unabhängig zu sein, genau definierte Schwefelwasserstoffmengen gemessen, ferner die Titrationsverfahren genau nach Fehlerquellen untersucht. Es ergab sich, daß das Brom-Jodverfahren (nach Treadwell) zwar etwas unhandlich, aber sehr genau war. Das Prinzip dieses Verfahrens ist, daß das Sulfid durch Brom zu Schwefel und Schwefelsäure oxydiert wird und der Bromverbrauch durch Jod zurücktitriert wird. Hierbei wird die sulfidhaltige Lauge in einen Kolben gespült, der eine bestimmte vorgelegte Menge Kaliumbromat ($^n/_{10}$) mit Kaliumbromid enthält. Durch einen aufgesetzten Scheidetrichter wird die Luft abgesogen, um Oxydation zu vermeiden. Im Überschuß zugesetzte konzentrierte Salzsäure macht nun das Brom frei, welches das Sulfid zunächst zu Schwefel und dann weiter zu Schwefelsäure oxydiert. Das unverbrauchte Brom wird durch Jodkalium in Jod umgesetzt und dieses mit $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert.

Versuche mit Sauerstoff.

Zunächst wurden nun Versuche gemacht, um einen etwaigen Sauerstoffeinfluß festzustellen. Norrish und Rideal hatten nämlich gefunden (in der oben erwähnten Arbeit), daß bei Temperaturen von 265° bis zu 10% sauerstoffhaltiges Gas, bei 285° bis zu 7% sauerstoffhaltiges Gas die Reaktion beschleunigte, größere Mengen jedoch bei Bildung von Schwefeldioxyd hemmend wirkten. Durch die oben erwähnte, in die Wasserstoffleitung eingeschaltete Knallgaszelle wurde der Wasserstoff mit 1—3% Sauerstoff vermischt; es ergaben sich dabei folgende Resultate:

Tabelle 4.

	T (Reaktionsofen) 425°		H_2 6 Amp.	N_2 1200 ccm/Std.	
	Schwefelofen		ohne 0_2	mit 1% 0_2	
1)	295°		21,88 MM S	21,04 MM S	
			1,28 MM H_2S	1,33 MM H_2S	
		% umges. S	5,85	6,32	
				mit 2% 0_2	
2)	288°		19,16 MM S	18,92 MM S	
			1,16 MM H_2S	1,20 MM H_2S	
		% umges. S	6,06	6,33	
				mit 1% 0_2	mit 3% 0_2
3)	280°		18,38 MM S	18,16 MM S	18,00 MM S
			1,07 MM H_2S	1,12 MM H_2S	1,23 MM H_2S
		% umges. S	5,82	6,17	6,83

Hieraus geht hervor, daß der Sauerstoff auch bei Temperaturen über 400°, zwar noch eine geringe beschleunigende Wirkung hat, die jedoch unter 1% Sauerstoffgehalt keine Rolle mehr spielt; zum mindesten kann ein Sauerstoffgehalt des Stickstoffs keinen Anlaß zu Fehlerquellen geben, da er niemals ein Prozent erreichte.

Es wurden nun bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300° und 450° Messungen gemacht, wobei teils die Wasserstoffmenge, teils die Stickstoffmenge, teils die Temperatur des Schwefelofens verändert wurde. Da die günstigsten Verhältnisse bei 450° lagen, wurden diese Ergebnisse in der Hauptsache berechnet. Die folgenden Tabellen beziehen sich also alle auf 450° Reaktionstemperatur. Der Stickstoff und der Wasserstoff blieben hierbei konstant, während lediglich die Schwefelkonzentration durch Veränderung der Schwefelofentemperatur variiert wurde.

Die Versuchsergebnisse enthält die Tabelle 5, in der sämtliche Größen auf eine Stunde Reaktionsdauer reduziert wurden.

Tabelle 5.

Vers.	1	2	3	4	5	6	7
S mgr	1,24	1,71	2,14	3,13	4,17	5,69	9,28
H_2S Millim.	4,81	6,03	7,92	8,22	9,31	10,48	13,66
H_2 Millim.	125	125	125	125	125	125	125
N_2 Millim.	100	100	100	100	100	100	100

Vers.	8	9	10	11	12	13	14
S mgr	9,87	11,71	13,79	17,32	20,53	24,30	28,39
H_2S Millim.	13,32	13,80	15,18	18,04	20,21	21,78	22,80
H_2 Millim.	125	125	125	125	125	125	125
N_2 Millim.	100	100	100	100	100	100	100

Will man nun feststellen, ob die Reaktion mit der S_2 Konzentration geht, muß man zunächst den Gesamtdruck des Schwefels kennen, um von diesem auf den Partialdruck des S_2 schließen zu können.

G. Preuner und W. Schupp haben in ihrer oben erwähnten Arbeit verschiedene Tabellen aufgestellt, die für einen Gesamtschwefeldruck die dazu gehörige durchschnittliche Molzahl ν enthalten, ferner die Partialdrucke von S_2, S_6 und S_8. Für uns kam in der Hauptsache die 450° Isotherme in Frage. Um aus dieser die S_2 Konzentration bei den verschiedenen Versuchen ermitteln zu können, mußte man zuerst den Gesamtdruck des Schwefels in dem Reaktionsgemisch kennen. Man brauchte den Gesamtdruck fernerhin dazu, um durch Addition des vom Schwefeldampf eingenommenen Volumens zu den Volumina von

Wasserstoff und Stickstoff das Gesamtvolumen der während der Versuchsdauer durch das Reaktionsgefäß gegangenen Gasmenge zu berechnen, da die Umsätze bei verschiedenen Versuchen jeweils auf die Konzentration der Reaktionsteilnehmer in dem Gasgemisch bezogen werden mußten.

Der Partialdruck des Schwefeldampfs in dem Gasgemisch ist durch den Ansatz gegeben:

$$\frac{P\,S\,\nu}{1\text{ Atm.}} = \frac{\frac{g}{32\,\nu}}{N_{H_2} + N_{N_2} + \frac{g}{32\,\nu}}$$

wobei S das der Dampfdichte des Schwefeldampfes entsprechende mittlere Molekulargewicht des Schwefels, g die in die Rechnung einzusetzende Schwefelmenge in Grammen und N jeweils die Anzahl der Mole von Wasserstoff und Stickstoff bedeuten. Beim Einsetzen der entsprechenden Zahlen war zu berücksichtigen, daß in der erhitzten Gasmasse jederzeit ein völliger Konzentrationsausgleich herrschte[5]), so daß die hinter dem Reaktionsraum durch Wägung ermittelte Schwefelmenge als der wirklichen Konzentration des Schwefeldampfs entsprechend betrachtet werden mußte. Unter N_{H_2} ist die Menge des eingebrachten Wasserstoffs zu verstehen, in der dann die Menge des jeweils gebildeten Schwefelwasserstoffs mit enthalten ist, so daß diese in dem Ansatz nicht besonders berücksichtigt zu werden brauchte.

Die Rechnung zum Zwecke der Trennung der bekannten von den unbekannten Größen ergibt:

$$\frac{760\text{ mm}}{P\,S\,\nu} = \frac{32 \cdot N_{H_2}}{g} + \frac{32 \cdot N_{N_2}}{g} + 1$$

$$760\text{ mm} = P\,S\,\nu\,(\frac{32}{g}\,N_{H_2} + \frac{32}{g}\,N_{N_2}) + P_S$$

$$\frac{760\text{ mm} - P_S}{P\,S\,\nu} = \frac{32}{g}\,(N_{H_2} + N_{N_2})$$

Die rechte Seite enthält ausschließlich die experimentell beobachteten Stoffmengen. Die linke Seite stellt eine Funktion der Dampfdichte des Schwefels dar, deren Verlauf mit wechselndem Druck auf einer bestimmten Isotherme aus den Angaben Preuners berechnet werden kann.

[5]) Vgl. M. Bodenstein und Wolgast, Zeitschr. phys. Ch. 61, 422. (1808).

Durch die graphische Darstellung dieser Funktion (oder ihres Logarithmus) wurde eine Interpolation der Preuner'schen Tabelle möglich, die allein mit rechnerischen Mitteln schwierig gewesen wäre. In der folgenden Tabelle sind die zueinandergehörigen Werte dieser Funktion F des Gesamtdruckes des Schwefeldampfs P, des entsprechenden Partialdruckes von S_2 p und der jeweiligen Molzahl zusammengestellt.

Tabelle 6.

Berechnung des Schwefelpartialdrucks nach den Messungen von Preuner.

Vers.	1	2	3	4	5	6	7
log F	0,7639	0,6243	0,5269	0,3618	0,2372	0,1002	0,8898—1
P mm	25	35	44	57	75	92	133
p S_2 mm	9,5	10,6	12	13	13,8	15,4	17,5
ν	4,6	5,0	5,2	5,4	5,6	5,7	6

Vers.	8	9	10	11	12	13	14
log F	0,8630—1	0,7887—1	0,7177—1	0,6188—1	0,5449—1	0,4717—1	0,4041—1
P mm	140	156	180	208	232	258	282
p S_2 mm	18,0	18,8	19,9	20,9	21,8	22,8	23,6
ν	6	6,05	6,1	6,2	6,2	6,25	6,3

Da $F = \frac{32}{g}(N_{H_2} + N_{N_2})$ ist, kann mit Hilfe dieser Kurve für jeden Versuch aus den unmittelbar gemessenen Stoffmengen der Gesamtdruck des Schwefels ermittelt werden. Aus der Preuner'schen Isotherme (Tab. 6) kann man nun weiterhin den jeweiligen Partialdruck für S_2 errechnen; diese Kurve ist der Einfachheit halber in dasselbe Koordinatensystem über den Gesamtdruck A eingetragen worden, so daß man aus der Grammzahl des Schwefels über F und P direkt p S_2 ermitteln kann.

Nun wurde das vom Schwefeldampf (S ν) bei der Versuchstemperatur 450° eingenommene Volumen mit Hilfe des oben gefundenen ν errechnet, durch dessen Addition zu den Volumina des Wasserstoffs und Stickstoffs das Gesamtvolumen der Gasmasse unter den Bedingungen der Reaktion erhalten wurde. Dieses Gesamtvolumen ist maßgeblich für die Konzentration der Reaktionsteilnehmer im Reaktionsgefäß. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt, in welcher die Volumina als Mole idealer Gase angegeben sind.

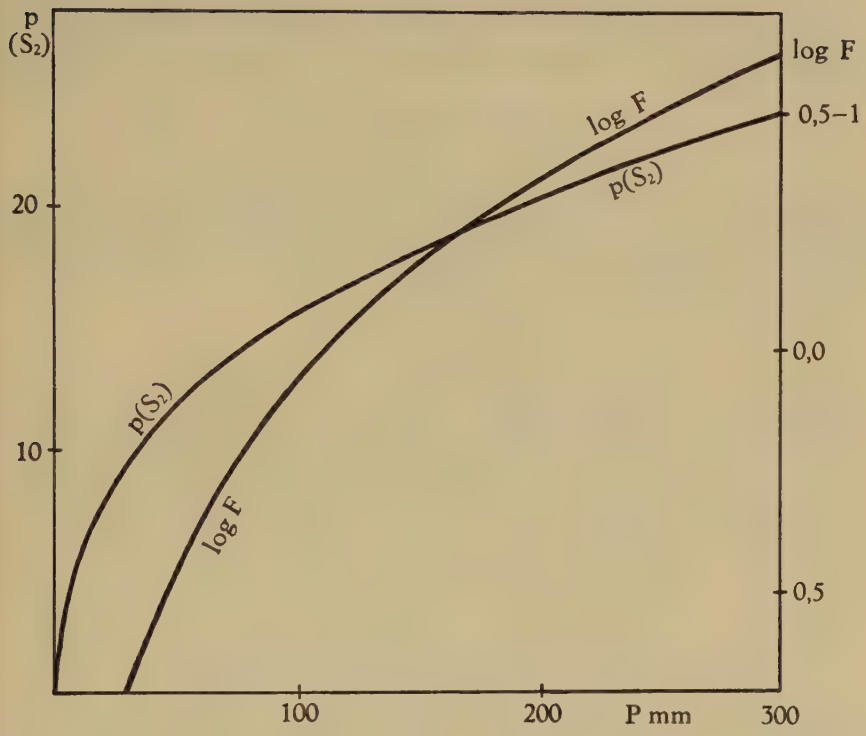


Tabelle 7.

Vers.	1	2	3	4	5	6	7
$H_2 + N_2$	225	225	225	225	225	225	225
S v	8,4	10,7	12,9	18,1	23,3	31,2	48,3
V	233,4	235,7	237,9	243,1	248,3	256,2	273,3

Vers.	8	9	10	11	12	13	14
$H_2 + N_2$	225	225	225	225	225	225	225
S v	51,5	60,5	70,7	87,3	103,5	121,3	140,9
V	276,5	285,5	295,7	312,3	328,5	346,3	365,9

Die Auswertung der Zahlen zu Schlüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte nach folgender Überlegung[6]). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jeweils:

$$\frac{\Delta\,[H_2S]}{\Delta\,t} = K\,[H_2] \cdot f\,[S]$$

wobei unter f [S] eben die Konzentration derjenigen Komponente des Schwefeldampfs zu verstehen ist, die bimolekular mit Wasserstoff reagiert, also vielleicht die Konzentration von S_2. $\Delta\,t$ ist die Verweilzeit des Gasgemisches im Reaktionsraum. Also:

$$\frac{\Delta\,t}{D} = \frac{v}{V}$$

wobei D die Dauer des ganzen Versuchs (z. B. eine Stunde), v das Volumen des Reaktionsgefäßes und V das Volumen der gesamten Gasmasse ist. Verbindet man die beiden Gleichungen und führt als Konzentration die Stoffmengen in dem Gesamtvolumen V ein, so ergibt sich:

$$\frac{\text{Mole } H_2S}{V} \cdot \frac{V}{v \cdot D} = K\,\frac{\text{Mole } H_2}{V} \cdot f\left(\frac{S}{V}\right)$$

$$\frac{\text{Mole } H_2S}{D} = K \cdot v\,\frac{\text{Mole } H_2}{V} \cdot f\left(\frac{S}{V}\right)$$

Da im stationären Betrieb alle Mengen und natürlich auch das Gesamtvolumen V der Zeit proportional sind, hebt sich auf der rechten Seite die Versuchsdauer heraus und die linke Seite bedeutet dann unmittelbar die pro Stunde gebildete Schwefelwasserstoffmenge. Schließlich kann man K · v zusammenziehen, wenn nur die Konstanz des Wertes und nicht sein absoluter Betrag interessiert und erhält dann:

$$K = \frac{\dfrac{\text{Mole } H_2S}{\text{Stunde}} \cdot V}{\text{Mole } H_2} \cdot f\left(\frac{V}{\text{Menge S}}\right)$$

Für f $\left(\frac{\text{Menge S}}{V}\right)$ wurde als mögliche Funktion des Schwefels die Konzentration des S_2 eingeführt, für welches f sich die Konstante:

$$K_1 = \frac{\dfrac{\text{Mole } H_2S}{\text{Stunde}} \cdot V^2}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Mole } S_2}$$

ergab.

[6]) Vgl. M. Bodenstein und Wolgast L. c.

Demgegenüber wurde als weiter mögliche Funktion die Quadratwurzel aus der Konzentration des Schwefeldampfs gewählt, so daß sich hierfür die Konstante:

$$K_2 = \frac{\frac{\text{Mole } H_2S}{\text{Stunde}} \cdot V^{3/2}}{\text{Mole } H_2 \cdot \text{Grammatome S}}$$

Die Gegenüberstellung dieser beiden Konstanten findet sich in Tab. 8.

Tabelle 8.

Versuch	K_1	K_2
1	285	125
2	331	134
3	362	140
4	348	141
5	383	143
6	370	144
7	430	162
8	411	156
9	406	155
10	425	173
11	506	191
12	580	212
13	623	233
14	658	240

Die Versuche lassen eine völlig klare Entscheidung darüber, ob wirklich die Konzentration der S_2 Moleküle für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist, noch nicht zu. Die mit der Quadratwurzel aus der Schwefelkonzentration berechnete Konstante zeigt eindeutig einen einigermaßen regelmäßigen Gang mit zunehmender S-Konzentration und kann somit nicht als Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit gelten. Dahingegen zeigt die mit der S_2 Konzentration berechnete Konstante in dem mittleren Konzentrationsbereich unregelmäßige Schwankungen, die vielleicht in dem Sinne zu deuten sind, daß hier eine wirkliche Konstante vorliegt. Die Versuche bei hohen Schwefelkonzentrationen dürften durch beträchtliche Fehlerquellen entstellt sein, so daß starke Abweichungen im Wert der Konstanten hier verständlich sind.

Lebenslauf.

Ich wurde am 26. März 1905 als Sohn des Chemikers Dr. phil. H. Specketer zu Frankfurt a. M. geboren, besuchte von 1914—1923 das dortige Goethe (Reform)-Gymnasium, um Ostern 1923 die Reifeprüfung abzulegen. An den Universitäten Tübingen, Frankfurt, Jena und Berlin widmete ich mich dem Studium der Chemie und Physik, um an der philosophischen Fakultät der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin zu promovieren.